

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-102730

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

(21)Application number : 09-263254

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.09.1997

(72)Inventor : YOSHIKAWA MASANORI

IGAWA MICHIKO

HONBOU HIDETOSHI

MURANAKA TADASHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the safety during overcharging or against the collapse of a battery caused through impacts by providing porous resin layer consisting of insulating particles on a surface of a positive and/or negative electrode.

SOLUTION: A layer provided on the surface of a positive electrode and/or the surface of a negative electrode is formed of the particle-like resin, no distortion or shrinkage during the melting is present, different from a membrane-like separate, and a shut-down mechanism can be demonstrated fully. The current can be surely shut off through shut-down, and an internal short-circuiting through the lithium metal can surely be prevented. The working temperature range of the shut-down mechanism can be given latitude by providing a porous layer consisting of the resin of ≤ 2 kinds. Further, being unlike the membrane-like separator, no cleavage property is present against the collapse of the battery due to impacts, etc., and the internal short-circuiting of the battery becomes more easily preventable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-102730

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40
4/02

H 0 1 M 10/40
4/02

Z
B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-263254

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月29日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 ▲吉▼川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 井川 享子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 本樺 英利

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 携帯用機器あるいは電気自動車の適応するための安全性の高い高容量電池の電池が得られていない。

【解決手段】 絶縁性の粒子状樹脂から構成される多孔質の樹脂層を正極表面あるいは／及び負極表面に設けた絶縁層一体型の正極あるいは／及び負極を用い、温度上昇時の多孔質の樹脂層の熔融によるシャットダウン機構の確実性を向上させることによりリチウム二次電池の安全性を確保する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極、リチウム塩を含む非水電解液から構成されるリチウム二次電池において、絶縁性の粒子状樹脂から構成される多孔質の樹脂層を正極表面あるいは／及び負極表面に設けた絶縁層一体型の正極あるいは／及び負極を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】上記リチウム二次電池を電源として携帯用情報通信端末機器、携帯用ビデオ、パソコン家庭用電化製品、電力用電力貯蔵システム、及び電気自動車に使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】情報化社会の発達に伴ってパソコン、携帯電話等の普及が、今後益々増大することが予想されるが、これに伴い携帯用機器の電源である電池の高エネルギー密度化、高容量化が益々要求されている。非水電解液を用いたリチウム二次電池は電池電圧が高く高エネルギー密度であるため、開発が盛んであり、実用化された電池も一部ある。しかしながら、長時間使用というユーザー要求もあり、パソコン、携帯電話、携帯用ビデオ機器等の電源として電池を搭載するには、さらなる電池容量、エネルギー密度の向上が必要である。

【0003】一方、携帯用機器以外の用途については、電力貯蔵用、電気自動車等の電源が考えられるが、これら用途に適用するには電池の大型化が不可欠である。携帯用機器あるいは電力貯蔵用等のいずれの用途にしろ、単電池の容量は増大する傾向にあり、この増大は電池の安全性の確保をより困難にしていくものである。換言すれば、安全性の確保が電池の高容量化、大型化を推進する上で重要な課題である。従来より電池の安全性に関しては種々検討されてきている。特に過充電時には負極にリチウム金属が析出し、電池が内部短絡し発火さらには爆発に至ることがある。安全弁、電流遮断弁、保護回路、セパレータの構造などにより、過充電対策等がなされている。

【0004】このような事態を防止するため、例えば分解によりガスを発生させる物質を電極に添加し、安全弁を確実に作動させる方法が提案されており、その添加物質として炭酸塩（特開平4-328278号公報）、シュウ酸塩（特開平4-329269号公報）が開示されている。また、セパレータにも工夫が施され、例えばセパレータの微細孔の長軸方向と撓回する方向とを一致させ微細孔が広がらないようにして、内部短絡を防止する技術（特開平8-45546号公報）が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来

より様々の方法によりリチウム電池の安全性が改良されているが、過充電により電池が発火、爆発することがある。この原因と考えられるリチウム金属による電池の内部短絡を防止するため、セパレータにはシャットダウン機構が設けられている。即ち、過充電時には電池が発熱し、電池内の温度が上昇するが、この時セパレータの溶融により電池の内部短絡を防ぐいわゆるシャットダウン機構が働くように工夫されている。

【0006】しかしながら、セパレータは延伸して製造するため、高温になり溶融すると歪んだりあるいは縮んだりすることが考えられる。従って、シャットダウン機構を有していても、過充電時に十分にその機能が発揮できずに、発火、爆発を防止できないことがある。

【0007】また、電力貯蔵あるいは電気自動車に用いる大型電池においては事故による安全性を考慮する必要がある。即ち、衝撃などによる電池の圧壊などによる電池の発火、爆発などの防止も重要な技術的課題である。

【0008】本発明の目的は、過充電時あるいは衝撃による電池の圧壊などに対して安全な電池あるいは電池システムを有するリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述した課題を解決するには、従来からの安全弁、電流遮断弁といった安全機構、セパレータだけでは不可能であり、本質的に電池の内部短絡を防止する電極構造が必要である。従来のセパレータは溶融時の歪み、収縮により、十分にシャットダウン機構が発揮できず内部短絡を防止できない場合がある。これを解決するには溶融時の歪み、収縮がないシャットダウン機構を設けることである。即ち、従来のセパレータのような膜状の構造ではなく、粒子状の樹脂からなる多孔質層を正極あるいは／及び負極表面に設けた一体型電極を電池に用いることが、内部短絡を防止する上で極めて効果のあることが、種々検討した結果明らかとなった。

【0010】正極表面あるいは／及び負極表面に設けた層が、粒子状の樹脂から形成されているため、溶融時の歪み、収縮などがなくシャットダウン機構が十分に発揮できる。このため、シャットダウンによる電流遮断が確実になり、リチウム金属による内部短絡の防止が従来の電池に比較してより確かなものとなり、安全性が向上する。

【0011】さらには、衝撃などによる電池の圧壊に対しても、膜状のセパレータと異なり、開裂性がないため、電池の内部短絡を防止しやすい利点を有している。このように粒子状の樹脂からなる多孔質層を正極表面あるいは／及び負極表面に設けた一体型電極電池に用いることにより、過充電時あるいは衝撃による電池の圧壊などに対して安全な電池あるいは電池システムを提供することができる。

【0012】本発明の目的を達成するには、正極活物質としては LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ あるいは $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ (Me: 遷移金属または3B元素の中から少なくとも1種)等のリチウム含有遷移金属酸化物より少なくとも1種以上選ばれた化合物を用いることが好ましく、また負極としては非晶質系炭素材、黒鉛系炭素材などが好適である。上述以外の電極活物質であっても何ら発明の目的に影響を与えるものではない。

【0013】さらに、電解質としては、例えばプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシエタン、ジオキソラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノンおよびこれらのハロゲン化物等より少なくとも1種以上選ばれた非水溶媒に、例えば LiClO_4 , LiAlCl_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiCl , LiBr , LiI , 低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム等より少なくとも1種以上選ばれたリチウム塩を溶解させた有機電解液あるいはリチウムイオンの伝導性を有する固体電解質あるいはゲル状電解質あるいは熔融塩等一般に炭素系材料、リチウム金属、あるいはリチウム合金を負極活物質として用いた電池で用いられる既知の電解質を用いることができる。また、電池の構成上の必要性に応じて微孔性セパレータを用いても本発明の効果はなんら損なわれない。本発明の電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバー、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、音声入力機、メモリーカード、バックアップ電源、テープレコーダー、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンター、ハンディクリーナー、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステム等の機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコン

ディショナー、医療機器、電気自動車、ゴルフカート、電動カート等の電源として使用することができる。また、これら民生用の他にも大型電力貯蔵用システム、軍需用、宇宙用にも使用可能である。

【0014】即ち、従来のセパレータのような膜状の構造ではなく、粒子状の樹脂からなる多孔質層を正極あるいは/及び負極表面に設けた一体型電極を電池に用いることにより内部短絡の防止が可能となる。即ち、正極表面あるいは/及び負極表面に設けた層が、粒子状の樹脂から形成されているため、膜状のセパレータと異なり、熔融時の歪み、収縮などがなくシャットダウン機構が十分に発揮できる。このため、シャットダウンによる電流遮断が確実になり、リチウム金属による内部短絡の防止が従来の電池に比較してより確かなものとなり、安全性が向上する。また、2種類以上の樹脂からなる多孔質層を設けて、シャットダウン機構の作動温度範囲にゆとりを持たせるなどの工夫をしても発明の効果は何ら損なわれることはない。

【0015】さらには、衝撃などによる電池の圧壊に対しても、膜状のセパレータと異なり、開裂性がないため、電池の内部短絡を防止しやすい利点も有しており、過充電時あるいは衝撃による電池の圧壊などに対して安全な電池を提供することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げ、本発明を説明する。尚、本発明は以下に述べる実施例に限定されるものではない。

【0017】(実施例1) 正極材料の LiCoO_2 , 導電剤の黒鉛、結着剤のポリフッ化ビニリデンを88:

7:5の重量比で秤量した。これらをらいかい機で30分混練後、厚さ20ミクロンのアルミニウム箔に塗布した。さらに、この上にポリエチレン粉末のスラリーを塗布し多孔質層を積層したものを正極とした。負極材料には人造黒鉛を、結着剤にはポリフッ化ビニリデンを用い、93:7の重量比で正極と同様に混練し、厚さ30ミクロンの銅箔に塗布した。正負の塗布電極は、プレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。

【0018】これら正極と負極を微多孔性ポリプロピレン製セパレータを介して積層し、これを渦巻き状に捲回し、捲回群を電池缶に挿入した。負極端子は電池缶に溶接し、正極端子は電池蓋に溶接した。電解液には LiPF_6 を濃度1mol/lになるようにエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に溶解したものを用い、電池缶内に注入した。注入後電池蓋をかきめて円筒形電池を作成した。電池は0.2Cの電流で4.2Vまで充電後、0.2Cの電流で2.7Vまで放電する充放電試験を行い、容量及びサイクル特性を評価し、さらに過充電試験、釘刺し試験を実施した。なお、過充電試験は2Cの充電レートで実施した。結果を表1に示す。過充電

試験及び釘刺し試験をそれぞれ50個ずつ実施したが、いずれも発火率は数%と低く爆発に至るものは全くなかった。

【0019】(比較例1) ポリエチレン粉末から構成される多孔質層のない LiCoO_2 正極を用い、多孔質層代わりに微多孔性ポリエチレン製セパレータを設け、その他は実施例1と同様に電池を作製し、同じ方法で容量*

表 1

	容量(mAh)	サイクル数(回)	多 孔 質 層	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例1	1250	920	正極側	3	5
実施例3	1230	880	正極、負極両側	2	3
比較例1	1290	890	なし	35(4)	30(3)

() 内は爆発率

【0021】(実施例2) 正極材料の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、導電剤の黒鉛、結着剤のポリフッ化ビニリデンを88:7:5の重量比で秤量し、らいかい機でこれらを混練し、実施例1と同様にアルミニウム箔に塗布し電極とした。負極材料には人造黒鉛を、結着剤にはポリフッ化ビニリデンを用い、93:7の重量比で正極と同様に混練し、厚さ30ミクロンの銅箔に塗布した。塗布後、ポリエチレン粉末のスラリーを負極表面に塗布し、多孔質層を積層したものを負極とした。得られた正極、負極を微多孔性ポリプロピレン製セパレータを介して積層し、これを渦巻き状に捲回し、捲回群を電池缶に挿入し、実施例1と同様に電池を作成した。過充電試験及び釘刺し試験をそれぞれ50個ずつ実施した結果を表2に示す。発火率は数%と低く爆発に至るものは全くなかった。本実施例のように、負極表面に多孔質層を積層してもその効果は何ら変わることはない。

【0022】(比較例2) 正極材料の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ ※

表 2

	容量(mAh)	サイクル数(回)	多 孔 質 層	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例2	1510	610	負極側	2	2
比較例2	1590	580	なし	30(2)	38(4)

() 内は爆発率

【0024】(実施例3) 実施例1と同じ多孔質層を設けた一体型の LiCoO_2 正極と実施例2と同様の多孔質層一体型の黒鉛負極を積層捲回して、実施例1と同様に電池を作成し、容量試験、サイクル試験、過充電試験、及び釘刺し試験を実施した。結果を表1に示す。各々の試験について50個ずつ実施したが、発火率は数%程度であり、また、爆発したものはなかった。

【0025】(実施例4) 実施例1の電池で2直列×2

50

*試験、サイクル試験、過充電試験、及び釘刺し試験を実施した。結果を表1に実施例1の結果と比較して示す。発火率は30~35%であり、また、爆発したものは数%程度であった。

【0020】

【表1】

※ $\text{LiNi}_{0.15}\text{O}_2$ 、導電剤の黒鉛、結着剤のポリフッ化ビニリデンを88:7:5の重量比で秤量し、らいかい機で混練した後、実施例1と同様にアルミニウム箔に塗布し電極とした。また、負極材料には人造黒鉛を、結着剤にはポリフッ化ビニリデンを用い、93:7の重量比で正極と同様に混練し、厚さ30ミクロンの銅箔に塗布し、電極とした。正負両極を微多孔性ポリエチレン製セパレータを介し積層捲回し、その他は実施例2と同様に電池を作製した。その後、容量試験、サイクル試験、過充電試験、及び釘刺し試験を実施した。評価結果を実施例2の結果と合わせて表2に示す。過充電試験及び釘刺し試験を各々の電池について50個ずつ実施したが、発火率は30~40%程度であった。また、爆発したものは数%程度であった。

【0023】

【表2】

並列の組電池を構成し、過充電試験を50組実施した。その結果、発火したものは1組だけであり、その発生率は5%であった。また、爆発に至るものはなかった。

【0026】(比較例3) 一方、比較例1の電池で実施例4と同様に組電池を構成し、過充電試験を50組実施したところ、発火したものは45%であり、また組電池の15%が爆発に至った。

【0027】

【発明の効果】本発明により安全性の優れた電池が得られ、これにより携帯機器あるいは電気自動車に適用でき

る高容量、高安全の電池及び組電池の提供が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内